

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-510862

(43) 公表日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

// C 0 9 C 1/56

C 0 9 C 1/56

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平8-519240  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)12月14日  
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)6月13日  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 1 6 1 9 5  
(87) 国際公開番号 W O 9 6 / 1 8 6 9 5  
(87) 国際公開日 平成8年(1996)6月20日  
(31) 優先権主張番号 0 8 / 3 5 6 , 4 6 0  
(32) 優先日 1994年12月15日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(31) 優先権主張番号 0 8 / 3 5 6 , 6 5 3  
(32) 優先日 1994年12月15日  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 キャボット コーポレイション  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
02109-1806, ボストン, ステイト スト  
リート 75  
(72) 発明者 ベルモント, ジェームズ エー.  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
01720, アクトン, コナント ストリート  
8  
(72) 発明者 ジョンソン, ジョセフ イー.  
アメリカ合衆国, ニュー ハンプシャー  
03060, ナシュア, アイヤー ストリート  
9  
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質されたカーボン生産品を含むインク噴射式のインク配合物

(57) 【要約】

水系ビヒクルと、少なくとも1種の有機基が結合した炭素を有する改質カーボン生産品を含む水系インク噴射用インク組成物が開示される。その有機基は、a) 少なくとも1種の芳香族基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含む。芳香族基を有する有機基は、芳香族基によって炭素に直接結合する。有機基は、a) 少なくとも1種のC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含むこともできる。また、本発明のインク噴射用インクを施すことによるインク噴射記録方法が開示される。

## 【特許請求の範囲】

1. 水系ビヒクルと、少なくとも1種の有機基が結合した炭素を有する改質カーボン生産品を含む水系インク噴射用インク組成物であって、その有機基は、a) 少なくとも1種の芳香族基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含み、有機基のその少なくとも1種の芳香族基が炭素に直接結合した、水系インク噴射用インク組成物。

2. 改質カーボン生産品が、インク噴射用インクの20重量%以下の量で存在する請求項1に記載の組成物。

3. 水系ビヒクルが水である請求項1に記載の組成物。

4. 水系ビヒクルが水と水混和性溶媒である請求項1に記載の組成物。

5. さらに保湿剤を含む請求項1に記載の組成物。

6. 保湿剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、エーテル、カルボン酸、エステル、アルコール、有機スルフィド、有機スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、カルビトール、ブチルカルビトール、セロソルブ、エーテル誘導体、アミノアルコール、及びケトンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物である請求項5に記載の組成物。

7. さらにバインダーを含む請求項1に記載の組成物。

8. さらに染料を含む請求項1に記載の組成物。

9. 保湿剤、バインダー、染料、殺生剤、浸透剤、及び界面活性剤からなる群より選択された少なくとも2種の添加剤をさらに含む

請求項1に記載の組成物。

10. イオン基又はイオン性基がカルボン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

11. イオン基又はイオン性基がスルホン酸又はその塩である請求項1に記載の組成物。

12. 有機基がスルホフェニル基又はその塩である請求項1に記載の組成物。
13. 有機基がp-スルホフェニル又はその塩である請求項1に記載の組成物。
14. 有機基がp-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Naである請求項1に記載の組成物。
15. 有機基がカルボキシフェニル基又はその塩である請求項1に記載の組成物。
16. イオン基又はイオン性基が第四アンモニウム塩である請求項1に記載の組成物。
17. イオン基又はイオン性基がスルホンアミド又はその塩である請求項1に記載の組成物。
18. イオン基又はイオン性基が式SO<sub>2</sub>NHCRを有する又はその塩であり、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基又はフェニル基である請求項1に記載の組成物。
19. 有機基が式p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>を有する請求項1に記載の組成物。
20. カーボンが、カーボンブラック、グラファイト、ガラス質カーボン、微粉砕カーボン、活性炭、又はこれらの組み合わせである請求項1に記載の組成物。
21. カーボンがカーボンブラックである請求項20に記載の組成物。
22. 水系ビヒクルと、少なくとも1種の有機基が結合した炭素を

有する改質カーボン生産品を含む水系インク噴射用インク組成物であって、その有機基は、a) 少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含み、有機基のその少なくとも1種のアルキル基が炭素に直接結合した、水系インク噴射用インク組成物。

23. イオン基又はイオン性基がエタンスルホン酸又はその塩である請求項22に記載の組成物。
24. 保湿剤、バインダー、染料、殺生剤、浸透剤、及び界面活性剤からなる群より選択された少なくとも2種の添加剤をさらに含む請求項22に記載の組成物。
25. カーボンが、カーボンブラック、グラファイト、ガラス質カーボン、微粉砕カーボン、活性炭、又はこれらの組み合わせである請求項22に記載

の組成物。

26. カーボンがカーボンブラックである請求項25に記載の組成物。

27. インク噴射操作ヘッドのオリフィスから吐出された記録媒体のインク液滴を施す工程を含むインク噴射記録法であって、そのインク組成物は、水系ビヒクルと、少なくとも1種の有機基が結合した炭素を有する改質カーボン生産品を含み、その有機基は、a) 少なくとも1種の芳香族基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含み、有機基のその少なくとも1種の芳香族基が炭素に直接結合した、インク噴射用記録方法。

28. インクが、保湿剤、バインダー、染料、殺生剤、浸透剤、及び界面活性剤からなる群より選択された少なくとも2種の添加剤をさらに含む請求項27に記載の方法。

29. カーボンが、カーボンブラック、グラファイト、ガラス質カーボン、微粉碎カーボン、活性炭、又はこれらの組み合わせである請求項27に記載の方法。

30. インク噴射操作ヘッドのオリフィスから吐出された記録媒体のインク液滴を施す工程を含むインク噴射記録法であって、そのインク組成物は、水系ビヒクルと、少なくとも1種の有機基が結合した炭素を有する改質カーボン生産品を含み、その有機基は、a) 少なくとも1種のC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub> アルキル基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含み、有機基のその少なくとも1種のアルキル基が炭素に直接結合した、インク噴射用記録方法。

31. インクが、保湿剤、バインダー、染料、殺生剤、浸透剤、及び界面活性剤からなる群より選択された少なくとも2種の添加剤をさらに含む請求項30に記載の方法。

32. カーボンが、カーボンブラック、グラファイト、ガラス質カーボン、微粉碎カーボン、活性炭、又はこれらの組み合わせである請求項30に記載の方法。

33. 少なくとも1種の有機基が結合した炭素を有する改質カーボン生産品を水系インク噴射用インクに混和する工程を含む、水系インク噴射インクの光学濃度を高める方法であって、その有機基はa) 少なくとも1種の芳香族基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含み、有機基のその少なくとも1種の芳香族基が炭素に直接結合した、インク噴射インクの光学濃度を高める方法。

34. 少なくとも1種の有機基が結合した炭素を有する改質カーボン生産品を水系インク噴射用インクに混和する工程を含む、水系インク噴射インクの光学濃度を高める方法であって、その有機基はa

) 少なくとも1種の $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、及びb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の組み合わせを含み、有機基のその少なくとも1種のアルキル基が炭素に直接結合した、インク噴射インクの光学濃度を高める方法。

35. その有機基が $3-G_1H(NC_1H)^+$ 、 $G_1HN_3H^+$ 、 $G_1HCOOCH(NCH_3)_3^+$ 、 $G_1HCOCH(N_3H)^+$ 、 $G_1HCH(NCH_3)_3^+$ 、又は $3-G_1H(NCH_3)^+$ からなる群より選択された請求項16に記載の組成物。

36. 改質カーボン生産品が、 $1 \mu m$ 以下のサイズを有する請求項1に記載の組成物。

**【発明の詳細な説明】**

改質されたカーボン生産品を含むインク噴射式のインク配合物

発明の背景

発明の分野

本発明は、顔料としてカーボン生産品を含むインク噴射式印刷用の水系インク配合物に関する。

関連技術の説明

インク噴射式印刷は、電気信号に応答して、紙、透明フィルム、又は繊維材料のような基材の上にインクの液滴を形成・堆積させる非接触式プロセスである。一般に、インク噴射式印刷システムは、連続方式又はドロップオンデマンド方式である。連続的なインク噴射システムにおいて、インクは、少なくとも1つのオリフィス又はノズルを通して圧力下で連続的な流れとして吐出される。この流れは、オリフィスから一定の距離で攪乱され、破壊されて液滴になる。この破壊箇所で、液滴は、デジタルデータ信号によって帯電され、電場の中を通過する。電場は各液滴の軌道を再循環用のガーターに誘導し、あるいは、記録媒体上の特定の位置に誘導し、像を形成させる。ドロップオンデマンドシステムにおいて、液滴は、デジタルデータ信号によって発生させた圧力によって、オリフィスから記録媒体上の位置に直接吐出される。液滴が記録媒体の上に堆積される必要がなければ、液滴は形成・吐出されない。ドロップオンデマンドシステムは、インクの回収、帯電、方向調節を必要としないといった点で、連続システムに勝るいくつかの長所を有する。

ドロップオンデマンドのインク噴射システムには、基本的に3通

りの方式がある。1つの方式は、一方の端部にノズルを備えたインク充填チャンネルと、他方の端部付近に圧力パルスが発生させる圧電性トランスデューサーを有する。トランスデューサーの割合に大きいサイズは、印刷の品質を損うことがあるノズルの狭い間隔を回避する。トランスデューサーの物理的制約は、低いインク滴速度と遅い印刷スピードをもたらす。また、低い液滴速度は、液滴の速度変動と方向性の公差を悪化させることがある。

ドロップオンデマンドシステムの第2の方式は、熱インク噴射又はバブル噴射プリンターとして知られている。主な構成部分は、一方の端部にノズルを備えたインク充填チャンネルと、そのノズル付近の熱発生抵抗器である。印刷信号は、各インク通路の中の抵抗層に電流パルスを生じさせ、直ぐ近くのインクを蒸発させ、泡を発生させる。チャンネル内のインクの一部は、泡の膨張によって液滴が加速されながら、オリフィスを通して強制的に吐出される。熱又はバブル方式のインク噴射プリンターは、高速度の液滴を発生させ、ノズルの非常に狭い間隔を可能にし、印刷の高い品質をもたらす。

ドロップオンデマンドのインク噴射装置の第3の方式は、音響インクプリンターとして知られる。このプリンターは、圧電性トランスデューサーによって発生させた音の平面波が衝突する球面レンズによって生じた、収束された音波ビームを利用する。収束された音波ビームは液体の表面に圧力を及ぼし、像形成基材の上に、インクの小滴を噴射させる。

一般に、インク噴射プリンター用の通常のインクは、水、又は水と水可溶性若しくは水相溶性有機溶媒を含む混合物のビヒクルの中に可溶な、染料のような着色剤を含む。ここで、染料は、インク噴射用インクに使用された場合、いくつかの欠点を有する。染料は水溶性であり、又は水と有機物の混合物に可溶であり、水分又は水に

曝された場合、再溶解する又は染み出すことがある。染料の像は、フェルトペンのマーカーと接触すると又は指でこすられると、汚れたりこすり落とされたりする。また、染料は蛍光、日光、紫外線などの光に対して安定性が乏しい。また、可溶性染料を含むインクは、溶媒の蒸発、染料の溶解性の変化、染料の結晶化、不純物の存在などによって、噴射チャンネルの閉塞を生じさせることがある。また、染料を成分としたインクは、熱的安定性や化学的安定性が乏しく、これらが粗悪な印刷品質をもたらすことがある。また、染料は、紙の気孔の中ににじむ又は拡散することがあり、このため、粗悪な印刷品質や像の低い光学濃度を生じさせることもある。特定の染料含有インク噴射用インクには、特殊な紙が必要なこともある。また、インクに含まれる染料の多くは、潜在的に性質が突然に変化する

ることが起こり得る。

また、染料の代わりに又は組み合わせて、顔料がインク噴射用インクの着色剤として使用されている。顔料は、水の作用によって変化しない性質、光の作用によって変化しない性質、像密度、熱安定性、酸化・化学的安定性、他の着色剤との適合性、コーティング／処理された紙と普通紙の双方への適合性のような面において、染料よりも優れた特性を提供する。また、顔料は一般に性質が突然に変化することはない。インク噴射用インクに使用される顔料には、カーボンブラック、二酸化チタンホワイト、コバルトブルー( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )、クロムイエロー( $\text{PbCrO}_4$ )が挙げられる。カーボンブラックは、赤外線を吸収し、バーコードの線に使用されることができる。

このような顔料の使用に伴う主な問題は分散である。カーボンブラックのような顔料粒子は、一般に、集塊の又は凝集した状態から出発する。ここで、インク噴射用インクを調製するには、カーボン

ブラックはその状態で分散・安定化される必要があり、というのは、分散の程度が、噴射適性、印刷品質、光学濃度などのインク噴射印刷特性に直接影響するからである。また、熱又はバブル方式のインク噴射プリンターのノズル開口は、一般に、直径が約40～60  $\mu\text{m}$  であるため、インク噴射用インクがこれらの開口を封鎖又は閉塞しないことの保証が重要である。このため、顔料粒子を出来るだけ小さくすることが必要である。カーボンブラックは、個々の凝集体までバラバラにされることが好ましい。小さな顔料粒子は、保管の際に沈降する傾向が小さく、したがって、カーボンブラック分散の安定性にさらに寄与する。

これらの要件のため、通常の水系の顔料含有インク噴射用インクは、一般に、インクビヒクル、顔料、分散剤、及びインクの乾燥やオリフィス閉塞を防ぐための保湿剤を含む。また、殺生剤、バインダー、塩、乾燥剤、浸透剤などの付加的な添加剤を含めることもできる。

分散剤は、分子の一部が顔料に結合し、他の部分はビヒクルに馴染む物質である。一般に、分散剤は顔料粒子をコーティングし、さらにビヒクルのコーティングを引き付け、これによってコーティングされた粒子がビヒクル中に分散するこ



とを可能にする。したがって、保護被覆によって生じた立体的又は電氣的・立体的反発によって、顔料粒子の凝固や凝集が抑えられる。

顔料を含有するインク噴射用インクの通常の製造工程はよく知られており、次の通りである。第1に、液体噴射衝突チャンバー、媒体ミル、ボールミル、ロールミル、高速ラインミル、ホモジナイザー、サインドグラインダーなどの各種の機械的分散プロセスによって、溶媒と分散剤の存在下で顔料が微細に粉碎される。この粉碎工程がなければ、分散剤は有効でないことが多い。顔料の分散系はビ

ヒクルによってさらに希釈され、所望の濃度を得ることができる。最終的に、保湿剤、粘度調節剤、殺生剤、防カビ剤、pH調節剤、腐食防止剤などのいくつかの付加的なインク成分が顔料分散系に添加されることができる。ビヒクルによってさらに希釈することもできる。また、濾過や遠心分離によって割合に大きい粒子を除去する必要があることもある。

水系インクの特性、製造、用途の広範囲な説明は、文献「The Printing Manual, 5th Ed., Leachら、Eds. (Chapman & Hall, 1993)」を参照されたい。

このように、時間とコストの大半は、水系媒体の中に顔料を十分に分散させることに費される。顔料の分散を容易にし改良することの要請は、下記に説明する特許に反映されている。

米国特許第 5184148号は、酸性カーボンブラックを含む水系液体媒体と、3000～30000 の重量平均分子量を有する水溶性樹脂、を含むインク噴射用インクを開示している。この樹脂は、液体媒体中のカーボンブラックの分散安定性を改良する作用をする。界面活性剤、消泡剤、防腐剤、染料などのその他の添加剤を含めることもできる。

米国特許第 4597794号は、疎水性と親水性の双方の構成部分を有するポリマーを含む水分散系ビヒクルの中に、顔料の微粒子を分散させることによって製造したインクを使用する、インク噴射書き込みプロセスを開示している。親水性部分は、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフェート基のような親水性部分が含められた重合性ビニル基を主として有するモノマーのポリマーで形成する。親水性基が付加されるモノマーの例には、スチレンとその誘導体、ビニルナフタレンとそ

の誘導体、 $C_n \sim C_m$  脂肪族アルコールの  $\alpha$  と  $\beta$  のエチレン的不飽和カルボキシレートが挙げられる。ポリマーの疎水性

部分は顔料に吸着し、親水性部分は顔料の反対に向いて水その他の水系溶媒と結合する。このメカニズムは、顔料の改良された分散を与える。開示のインク組成物は、界面活性剤、塩、樹脂、染料などの添加剤をさらに含むこともできる。

米国特許 4530961号は、インク噴射用インクの製造に使用されることができる、アルカリの親水性モノマー又はカルボン酸アンモニウム付加ポリアクリレートをグラフトしたカーボンブラックの水分散系を開示している。このカーボンブラックは、水溶性過酸化物によって水中で処理され、過酸化処理の後、水溶性アクリルモノマーと追加の過酸化物が添加される。このプロセスは、モノマーのフリーラジカル重合とカーボンブラック上のグラフト化の同時の均一な生成をもたらす。この組成物は、界面活性剤、湿潤剤、染料その他の添加剤をさらに含むこともできる。

米国特許第 5281261号は、ポリマーのビニル芳香族系塩が表面に化学的にグラフトされた又は吸着されたカーボンブラック粒子を含むインクを開示している。この塩は、カーボンブラックと塩の芳香族基の同等な疎水性によって、カーボンブラックの表面に単に吸着されることができる。塩がカーボンブラックにグラフトされると、カーボンブラックに直接グラフトされるのは塩の芳香族部分ではない。その反対に、塩の重合性オレフィン基がカーボンブラックと相互作用し、それに結合した塩とグラフトする。あるいは、一般的なインク噴射用インクと同様に、界面活性剤、湿潤剤、染料などが存在することもできる。

上記の米国特許と文献は、本願でも参考にして取り入れられている。

インク噴射用インクに、カーボンブラックのような顔料を使用することは、染料に代わり得るものを提供するが、過度な加工やコス

トを招くことなく、その最小粒子に安定して分散され得る顔料に対して、ニーズが依然として存在している。

発明の要旨

本発明は、水系ビヒクルと、少なくとも1種の有機基が結合したカーボンを含む改質カーボン生産品、を含む水系インク噴射用インク組成物に関する。本願における「カーボン」は、ジアゾニウム塩と反応して上記の改質カーボン生産品を生成することが可能なものである。カーボンは、結晶質又はアモルファスのいずれでもよい。例えば、限定されるものではないが、グラファイト、カーボンブラック、ガラス質炭素、活性炭、及びそれらの混合物が挙げられる。これらの微細に分割された形態が好ましい。有機基は、a) 少なくとも1種の芳香族基とb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基を含む。芳香族基を有する有機基は、芳香族基によってカーボンに直接結合する。

また、本発明は、水系ビヒクルと上記改質カーボン生産品を含む水系インク噴射用インク組成物に関する。改質カーボン生産品の有機基は、a) 少なくとも1種のC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基とb) 少なくとも1種のイオン基、少なくとも1種のイオン性基、又はイオン基とイオン性基の混合を含む。本発明のインク噴射用インクは、望ましい分散安定性、噴射適性、印刷品質、及び像の光学濃度を提供する。また、本発明は、本発明のインク噴射用インクを使用し、インク噴射印刷ヘッドのオリフィスから印刷用媒体インク液滴を施す工程を有する、インク噴射印刷方法に関する。

さらに、本発明は、水系インク噴射用インクに本発明の改質カーボン生産品を添加する又は混和する工程を含む、水系インク噴射用

インクの光学濃度を高める方法に関する。

#### 好ましい態様の説明

本発明は、水系ビヒクルと改質カーボン生産品を含む水系インク噴射用インク組成物に関する。通常のカーボン顔料に比較して、本発明のインク噴射用インクに使用される改質カーボン生産品は、水系ビヒクル中に分散させることが難しい。この改質カーボンは、通常の粉碎プロセスを必ずしも必要とせず、有用なインクを得るために分散剤を必ずしも必要としない。好ましくは、この改質カーボン生産品は、顔料を水の中に容易に分散させるために、低い剪断の搅拌又は混合を

必要とするに過ぎない。

本願におけるカーボンは、ジアゾニウム塩と反応して上記の改質カーボン生産品を生成することができる。カーボンは結晶質又はアモルファスのいずれでもよい。例えば、限定されるものではないが、グラファイト、カーボンブラック、ガラス質炭素、活性木炭、活性炭などが挙げられる。これらの微細に分割された形態が好ましく、種々のカーボンの混合物を使用することもできる。本カーボン生産品は、液体反応媒体中で上記のカーボンにジアゾニウム塩を反応させ、少なくとも1種の有機基をカーボン表面に結合させることによって製造することができる。好ましい反応媒体には、水、水を含む媒体、アルコールを含む媒体が挙げられる。水が最も好ましい媒体である。カーボンがカーボンブラックである場合のこれらの改質カーボン生産品、及びそれらの種々の製造方法は、米国特許出願第08/356660号（発明の名称：カーボンブラックとジアゾニウム塩の反応、得られたカーボンブラック生産品及びそれらの用途、1994年12月15日出願）に記載されており、この出願、及びその出願と同日に出願されたその一部継続出願の開示事項は、本願でも参考にして

取り入れられている。カーボンがカーボンブラックでない場合のこれらの改質カーボン生産品とそれらの種々の製造方法は、原出願の米国特許出願第08/356653号（カーボン材料とジアゾニウム塩との反応及び得られたカーボン生産品、1994年12月15日出願）に開示されており、この出願も本願で参考にして取り入れられている。

これらの改質カーボン生産品を製造するため、ジアゾニウム塩は、カーボンとの反応を可能にするのに十分安定であることのみが必要である。即ち、反応は一部のジアゾニウム塩とで生じることができ、その他の部分は不安定で分解されると考えられる。ある分解プロセスは、カーボンとジアゾニウム塩の反応と競合し、カーボンに結合する有機基の合計数を減らすことがある。また、かなりのジアゾニウム塩が分解される高温で反応が行なわれることもある。また、高温は、反応媒体中のジアゾニウム塩の溶解性を首尾よく高め、プロセスの間のその取扱性を改良することがある。ここで、高温は、別な分解プロセスによってジアゾニウ

ム塩の部分的なロスを招くことがある。

カーボンブラックは、希薄な容易に攪拌される水系スラリーとして存在する、又は適切な量のカーボンブラックの造粒水の存在下でジアゾニウム塩と反応することができる。所望により、通常の造粒技術を用いてカーボンブラックのペレットが作成されることもできる。その他のカーボンも、同様にジアゾニウム塩と反応することができる。また、カーボンブラック以外のカーボンを用いた改質カーボン生産品がインク噴射用インクに使用された場合、インク中での不都合の沈降を防ぐため、カーボンを反応の前に微細な粒子サイズに粉碎することが好ましい。カーボンに結合することができる好ましい有機基は、官能基としてのイオン基又はイオン性基で置換された有機基である。イオン性基とは、使用される媒体中でイオン基を

生成することができる基である。イオン基はアニオン基又はカチオン基でよく、イオン性基はアニオン又はカチオンを生成することができる。

アニオンを生成するイオン性官能基には、例えば、酸性基や酸性基の塩がある。したがって、有機基は、有機酸から誘導された基を含む。好ましくは、アニオンを生成するイオン基を含む場合、この有機基は a) 芳香族基又は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基と、b) 11未満の  $pK_a$  を有する少なくとも 1 種の酸性基、又は 11未満の  $pK_a$  を有する少なくとも 1 種の酸性基の塩、又は 11未満の  $pK_a$  を有する少なくとも 1 種の酸性基の塩と 11未満の  $pK_a$  を有する少なくとも 1 種の酸性基の塩の混合物、を有する。酸性基の  $pK_a$  とは、全体としての有機基の  $pK_a$  を言い、酸性置換基だけではない。より好ましくは、 $pK_a$  は 10 未満であり、最も好ましくは 9 未満である。好ましくは、有機基の芳香族基又はアルキル基が、カーボンに直接結合する。芳香族基は、例えばアルキル基でさらに置換されることができ、置換されなくてもよい。 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基は枝分かれしても枝分かれしていなくてもよく、好ましくはエチルである。より好ましくは、有機基はフェニル基又はナフチル基であり、酸性基はスルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、又はカルボン酸基である。例としては、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{NHOR}$ 、及びこれらの塩の例えば  $-\text{COONa}$ 、 $-\text{COOK}$ 、 $-\text{COONR}_4^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{HPO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{NR}$

$4^+$ ,  $\text{PO}_4\text{Na}_2$  などが挙げられ、ここで R はアルキル基又はフェニル基である。特に好ましいイオン性置換基は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、及びこれらのナトリウム塩とカリウム塩である。

より好ましくは、有機基は、置換又は未置換のスルホフェニル基又はその塩、置換又は未置換の（ポリスルホ）フェニル基又はその塩、置換又は未置換のスルホナフチル基又はその塩、置換又は未置換の（ポリスルホ）ナフチル基又はその塩である。好ましい置換スルホフェニル基はヒドロキシスルホフェニル基又はその塩である。

アニオンを生成するイオン性官能基を有する特定の有機基は、p-スルホフェニル、4-ヒドロキシ-3-スルホフェニル、及び2-スルホエチルである。

アミンは、カチオン基を生成するイオン性官能基の例であり、アニオンを生成するイオン性基について先に説明したのと同じ有機基に結合することができる。

例えば、アミンは、酸性媒体中でプロトン付加されてアンモニウム基を生成することができる。好ましくは、アミン置換基を有する有機基は、5未満の  $\text{pK}_b$  を有する。第四アンモニウム基 ( $-\text{NR}_4^+$ ) と第四ホスホニウム基 ( $-\text{PR}_4^+$ ) もまたカチオン基の例であり、アニオンを生成するイオン性基について先に説明したのと同じ有機基に結合することができる。好ましくは、有機基は、フェニル基やナフチル基のような芳香族基、第四アンモニウム基、又は第四ホスホニウム基を含む。芳香族基は、好ましくは炭素に直接結合する。四級化環状アミンや四級化芳香族アミンもまた有機基として使用されることができる。即ち、この面から N-メチル-ピリジルのような窒素置換ピリジニウム化合物も使用可能である。この有機基の例には、限定されるものではないが、 $3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOHN}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5))^+$ 、 $3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$  などが挙げられる。

イオン基又はイオン性基で置換された結合有機基を有する改質カーボン生産品の長所は、その改質カーボン生産品がその未処理カーボンに比較して向上した水分分散性を有することである。一般に、改質カーボン生産品の水分分散性は、イオン性基を有するカーボンに結合した有機基の数、又は所与の有機基に結合したイオ

ン性基の数が増加すると向上する。即ち、改質カーボン生産品に結合したイオン

性基の数の増加は、それらの水分散性を高め、所望のレベルまで水分散性を調節することを可能にする。カーボンに結合した有機基としてアミンを含む改質カーボン生産品の水分散性は、水系ビヒクルを酸性にすることによって高められることに留意すべきである。

改質カーボン生産品の水分散性は、ある程度まで電荷安定性によって決まるため、水系媒体のイオン強度は0.1モル未満であることが好ましい。より好ましくは、イオン強度は0.01モル未満である。本発明の改質カーボン生産品は副生物や塩を含まないことが好ましい。

本発明の水分散性の改質カーボン生産品が調製される場合、イオン基又はイオン性基が反応媒体中でイオン化されることが好ましい。得られた生産品の分散系又はスラリーは、そのまま使用されることができ、又は使用の前に希釈されることもできる。あるいは、改質カーボン生産品は、カーボンブラックに通常使用される技術によって乾燥されることもできる。これらの技術には、限定されるものではないが、炉やロータリーキルンの中での乾燥が挙げられる。ここで、過度の乾燥は、水分散性のレベルを損なうことがある。上記の改質カーボン生産品が、所望の程度で容易に水系ビヒクルの中で分散しない場合、その改質カーボン生産品は、粉碎や解砕のような一般に知られる技術を用いて分散させることができる。

水系ビヒクルと顔料としての安定に分散した改質カーボン生産品を含むインク噴射用インクの調製は、上記のカーボン生産品を使用すれば、最少限の成分とプロセス工程で行なうことができる。このようなインクは、当該技術で公知の任意のインク噴射プリンターに使用することができる。好ましくは、本発明のインク噴射用インクの中に本カーボン生産品は、インク噴射用インクの20重量%以下の量で存在する。また、未改質カーボンと本発明の改質カーボン生産

品の混合物を含むインク噴射用インク配合物を使用することは、本発明の範囲の中に含まれる。本インク噴射用インクの特性をさらに改良するために、下記に説

明するような一般的な添加剤を分散系に添加することもできる。

特に、インク中の水の蒸発速度を抑えて閉塞を防止する目的で、保湿剤を添加することができる。インクが乾燥し始めると、保湿剤の濃度が高くなり、それ以降の蒸発は低下する。保湿剤は、粘度、pH、表面張力、光学的密度、印刷品質などのインクとそれから得られる印刷の別な特性に影響を及ぼすこともある。好ましい保湿剤には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、エーテル、カルボン酸、エステル、アルコール、有機スルフィド、有機スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、カルビトール、ブチルカルビトール、セルソルブ、エーテル誘導体、アミノアルコール、ケトンなどが挙げられる。

バクテリアの成長を防ぐには、ベンゾエートやソルベート塩のような殺生剤が重要である。バクテリアはインクノズルよりも大きいことが多く、閉塞その他の問題を生じさせることがある。バインダーは、基材に付着し、着色剤を紙に支持する。例としては、ポリエステル、ポリエステルメラミン、スチレンアクリル酸コポリマー、スチレンアクリル酸-アルキルアクリレートコポリマー、スチレンマレイン酸コポリマー、スチレンマレイン酸-アルキルアクリレートコポリマー、スチレンメタアクリル酸コポリマー、スチレンメタアクリル酸-アルキルアクリレートコポリマー、スチレンマレインハーフエステルコポリマー、ビニルナフタレン-アクリル酸コポリマー、ビニルナフタレン-マレイン酸コポリマー、及びこれらの塩

が挙げられる。乾燥促進剤は、インクが紙の上に施された後にインクの蒸発を促進する。これらの例としては、ナトリウムラウリルスルフェート、N,N-ジエチル-m-トルアミド、シクロヘキシルピロリジノン、ブチルカルビトールなどが挙げられる。アルコール、ナトリウムラウリルスルフェート、エステル、ケトンなどの浸透剤は、インクが紙の表面から浸透することを助長する。また、液体インクの乾燥速度を高めるためにアルコールが使用されることもある。洗剤や石けんのような界面活性剤は、表面張力を低下させ、インクが基材の表面に拡がる



ことを助長する。

また、改質カーボン生産品を基剤としたインク噴射用インクは、色調を改良し光学濃度を調節するために、ある染料を含むことができる。このような染料には、食品用染料、FD&C染料、フタロシアニンテトラスルホン酸の誘導体の例えば銅フタロシアニン誘導体、テトラナトリウム塩、テトラアンモニウム塩、テトラカリウム塩、テトラリチウム塩などが挙げられる。

また、改質カーボン生産品を基剤としたインク噴射用インクにポリマーやオリゴマーを添加することもできる。このようなインクから得られる像は、添加されたポリマーやオリゴマーの重合又は架橋によって水不溶性になることができる。

また、本発明の改質カーボン生産品を用いたインク噴射用インクの製造において、徐々に小さくなるサイズのフィルターによってインクを段階的に濾過することによって、一層望ましい最終生産品を得ることもできる。例えば、最初に  $3.0\ \mu\text{m}$  のフィルターを用いて濾過し、次いで  $1.0\ \mu\text{m}$  のフィルターを用いて濾過し、必要によりさらに続けることもできる。また、インク噴射用インクの中の改質カーボン生産品のサイズは、約  $2\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。より好ましくは、改質カーボン生産品のサイズは  $1\ \mu\text{m}$  以下である。

。

有利には、本発明のインク噴射用インクは経時的に且つ広い温度範囲にわたって優れた安定性を有し、望ましい粘度と表面張力を有し、印刷されると良好な光学的密度、印刷鮮明性、摩擦抵抗、耐水性を有する。特に良好な耐水性は、この特性を付与する特定のスチレン化 (stryenated) アクリルをインク噴射用インクが含む場合に得ることができる。例えば、このようなスチレン化アクリルの1つは、約4200の分子量、約2の多分散度、約215の酸価、約128℃の軟化点、約67℃の $T_g$ を有する。市販の例としてはジョンクリル58アクリル（ジョンクリルは、ウィスコンシン州のラシネにあるジョンソンポリマー社の商標）があり、これはジョンクリル680の溶液である。

インク噴射用インクに本発明の改質カーボン生産品を用いると、70ダイン/cmを超える高い表面張力と、1.9センチボイズを下回る低い粘度が得られる。表面

張力は、必要により他の成分を添加して下げることができる。この処方 of 融通性は、液滴のサイズと均一性の調節を可能にする。下記により詳しく説明するように、本発明のインク噴射用インクの配合物を用いて優れた光学濃度が得られている。

下記の例は例証の目的に過ぎなく、本発明の請求の範囲を限定するものではない。

例：カーボンとインクの特性を評価するために使用した方法

#### 表面積

表面積の測定は、ASTMのD-4820による BET窒素表面積を用いた。CTAB面積はASTMのD-3765によって求めた。DBPAデータはASTMのD-2414によって求めた。

#### 表面張力

インクの表面張力は、CSC-DU NOUY 張力計No. 70535(CSCサイエンティフィック Co. 社、フェアファックス、バージニア州)とASTMの D1331と D1590の方法を用いて測定した。

#### 粘度

インク粘度は、Cannon-Fenske (逆流式) 粘度計 (Cannon Instrument 社、ステートカレッジ、ペンシルバニア州) とASTMのD445とD446の方法を用いて測定した。また、ノルクロス社 (ニュートン、マサチューセッツ州) から入手したNo. 1 シェルカップを使用し、ASTMの D4212の方法を用いてインクの一部の粘度を測定した。両方法の結果の間には良好な相関が見られた。

#### 粒子直径

平均粒子直径と最大の検出直径は、マイクロトラック超粒子測定器 (Leeds & Northrup社、セイントピーターズバーグ、フロリダ州) を用いて測定した。次の条件、即ち、不透明、非球形粒子、粒子真密度=1.86 g/cm<sup>3</sup>を使用し、分散液として水を用いた。運転時間は6分間とした。(マイクロトラックはLeeds & Northrup社の登録商標である。)

#### 光学濃度

3ミルのBirdアブリケーターを用いて液体インクのコーティングを施し、次い

でフィルムを通風乾燥することによって作成したフィルムの光学濃度を、マクベス RD918濃度計（マクベス社、ニューウィンドソール、ニューヨーク州）を用い、さらにANSIのCGATS. 4-1993の方法を用いて測定した。光学濃度はNashuaゼログラフィー白色紙20番（Nashua社から入手した未コーティング原材料、Nashua、ニューハンプシャー州）を用いて測定した。（マクベスはKollmorgen Instruments社の登録商標である。）

### 印刷品質

印刷品質は、基材上のインク膜によって得られる像の鮮明さ（又は特質）である。印刷の「ぼやけていない」、「にじんでいない」、「染み出していない」、「途切れていない」などの像の鮮明性は、肉眼観察によって評価した。文字の配列、非対称性、近接性、間隔、エッジ規則性、同質性は、いずれも印刷品質に関係する。得られた印刷について、1～6の相対的な等級を付けた。肉眼による等級において、1は最も優れた品質を表わす。、1～6の等級のインクはいずれも楽に判読できる印刷を生成する。

### 耐水性

品質の試験は、印刷物の上に蒸留水を置き、ティッシュペーパーでこすり、印刷品質の変化とティッシュペーパーに付着したインクを肉眼で観察することによって行なった。

#### 例1ーカーボンブラック生産品の調製

2リットルの水と43gのスルファニル酸を含む約75℃の溶液を、攪拌しながら、 $230\text{m}^2/\text{g}$ の表面積と70ml/100gのDBPAを有する202gのカーボンブラックに添加した。

この混合物を攪拌しながら室温まで冷やし、26.2gの濃硝酸を添加した。水中の $\text{NaNO}_2$ の20.5gの溶液を添加した。4ースルホベンゼンジアゾニウム水酸化物内部塩を作成し、これをカーボンブラックと反応させた。発生した泡立ちが停止するまで分散系を攪拌した。70℃で乾燥させた後、この生産品をメタノールで洗浄し、90℃のオープンで乾燥させた。この生産品は、結合した $\text{p-G}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 基を有していた。

## 例2ーカーボンブラック生産品の調製

ピン式造粒機に、42.4 gのスルファニル酸と、 $350\text{m}^2/\text{g}$ のCTAB表面積と120ml/100gのDBPAを有するカーボンブラックの200gを装填した。30秒間攪拌した後、150gの沸騰水と17.4gの $\text{NaNO}_2$ の溶液を添加し、その混合物を45秒間にわたって造粒した。カーボンブラックと反応する4ースルホベンゼンジアゾニウム水酸化物内部塩が生成した。35℃であった生産品を120℃のオーブンで乾燥させた。この生産品は、0.2%の325メッシュオンを有し、未反応のカーボンブラックの97%であった。この生産品は結合した  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  基を有していた。

## 例3ーカーボンブラックの調製

この例は、本発明を実施するためのカーボンブラック生産品の調製を例証する。スルファニル酸(21g)を、加温しながら1リットルの水に溶かした。この溶液に、 $230\text{m}^2/\text{g}$ の表面積と70ml/100gのDBPAを有するカーボンブラックの100gを混ぜ、室温まで放冷した。10gの $\text{NaNO}_2$ の水溶液をゆっくり添加し、得られた分散系を2時間にわたって攪拌した。カーボンブラックと反応する4ースルホベンゼンジアゾニウム水酸化物内部塩がその場で生成した。生産品を70℃のオーブン中で終夜にわたって乾燥させた。この生産品は結合した  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  基を有していた。

## 例4ーカーボンブラック生産品の調製

5.3gの水と5.0gの濃 $\text{HCl}$ の5℃の溶液にアントラニル酸(1.58g)を添加した。5℃で、8.7gの水と1.78gの $\text{NaNO}_2$ の溶液を添加し、氷浴の中で攪拌することによって10℃より低い温度に維持した。15分間攪拌した後、この溶液を、 $320\text{m}^2/\text{g}$ の表面積と120ml/100gのDBPAを有するカーボンブラックの20gの攪拌中の溶

液に添加した。15分間攪拌した後、生産品を濾過によって回収し、水で2回洗浄し、110℃のオーブンで乾燥させた。この生産品は結合した  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$  基を有していた。

## 例5ーカーボンブラック生産品の調製

30 g の水の中の  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{N(CH}_3)_3\text{Cl}$  の 3.08 g の攪拌中の溶液に硝酸銀 (1.69 g) を添加した。濾過によって沈殿を除去し、残りの溶液を、70 g の水の中の  $230 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積と  $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$  の DBPA を有する 10.0 g のカーボンブラックの攪拌中のサスペンションに添加した。濃  $\text{HCl}$  (2.25 g) を添加し、次いで 10 g の水と 0.83 g の  $\text{NaN}_3$  の溶液を添加した。カーボンブラックと反応するジアゾニウム塩  $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_3^+$  がその場で生成した。泡を放出した。泡立ちが停止した後、この分散系を  $120^\circ\text{C}$  のオープンで乾燥させた。この生産品は 0.6% の 325 メッシュオンを有し、未反応カーボンブラックの 94% であった。この生産品は結合した  $\text{p-G}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_3^+$  基を有していた。

#### 例 6 - カーボンブラック生産品の調製

スルファニル酸 (43 g) を、2 リットルの温水に溶かした。この溶液に、 $230 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積と  $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$  の DBPA を有するカーボンブラックの 200 g を混ぜ、放冷した。 $\text{NaN}_3$  の 20.5 g の水溶液をゆっくり添加し、得られた分散系を 1 時間にわたって攪拌した。カーボンブラックと反応する 4-スルホベンゼンジアゾニウム水酸化物内部塩がその場で生成した。この分散系をワットマン #41 フィルターを通して濾過し、生産品を  $70^\circ\text{C}$  のオープンで乾燥させた。生産品は結合した  $\text{p-G}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  基を有していた。(6958-77) (M900)

#### 例 7 - カーボンブラック生産品の調製

100 ml の温水中の 17.0 g のスルファニルアミドと 24.7 ml の濃  $\text{HCl}$  の溶液を調製した。この溶液を氷浴の中で冷却し、20 ml の水の中の 7.49 g の  $\text{NaN}_3$  の溶液を数分間にわたって添加した。20 分間攪拌した後、ジアゾニウム溶液の半分を、250 ml の水の中の  $230 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積と  $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$  の DBPA を有するカーボンブラックの 50 g の攪拌中のサスペンションに添加した。約 5 分後にガスの発生が観察され、このサスペンションを 3 時間にわたって攪拌した。 $125^\circ\text{C}$  のオープンでこの分散系を乾燥させることによってカーボンブラック生産品を回収した。この生産品は結合した  $\text{p-G}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$  基を有していた。

#### 例 8 - インク噴射用インクの調製

この例は、本発明のインク噴射用インクの調製を例証する。スルファニル酸 (

4.25 g) を熱水に溶かし、未だ熱い時に濾過した。230m<sup>2</sup>/g の表面積と70ml / 100 g のDBPAを有するカーボンブラックの25 g を添加し、攪拌しながら混合物を30℃まで冷却した。濃HCl (5.33 g) を添加し、次いで少量の水に溶かした2.03 g のNaNO<sub>2</sub> を1時間にわたって添加した。泡立ちが終了した時、分散系中のカーボンブラック生産品は、結合した p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基を有していた。次いで水を添加し、カーボンブラック生産品の濃度を3重量%まで希釈した。この分散系を1000rpmの遠心分離に10分間にわたって供し、次いで1.2μmのフィルターを通して濾過した。この分散系を、カーボンブラック生産品の濃度が10重量%になるまでオープン中で濃縮した。この分散系を1.2μmのフィルターを通して再濾過し、次いでNaCl溶液を添加してpH9に調節した。得られたインク噴射用インクの中のカーボンブラック生産品のメジアン粒子径は0.06μm

であった。5重量%のカーボンブラック含有率まで希釈したインクのサンプルは1.17センチポイズの粘度と76.5ダイン/cmの表面張力を有した。5重量%のカーボンブラック含有率まで希釈し、3回の冷凍・解凍サイクルに供したインクのサンプルは1.20センチポイズの粘度と76ダイン/cmの表面張力を有した。このインクの中のカーボンブラック生産品は0.05μmのメジアン粒子径を有した。

5重量%のカーボンブラック含有率まで希釈し、70℃で1週間にわたって密閉容器の中で加熱したインクのサンプルは、1.13センチポイズの粘度と76ダイン/cmの表面張力を有した。このインクの中のカーボンブラック生産品は0.06μmのメジアン粒子径を有した。

#### 例9—インク噴射用インクの調製

スルファニル酸 (34.3 g) を2リットルの熱水に溶かした。230m<sup>2</sup>/g の表面積と70ml / 100 g のDBPAを有するカーボンブラックの200 g を添加し、その混合物を室温まで冷却した。濃硝酸 (21.2 g) を添加した。40 g の水と16.5 g のNaNO<sub>2</sub> の溶液をゆっくり添加した。攪拌の後、得られた分散系 (結合した p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基を有するカーボンブラック生産品を含む) を、1.2μmのフィルターを通して濾過した。この分散系はインク噴射用インクとして有用であり、数ヶ月にわたって室温で安定であった。インクに含まれるカーボンブラック生産品は0.1μm未

滴のメジアン粒子径を有した。

インク噴射用インクに、水中の 1.5～3% のポリビニルアルコール(99%が加水分解、分子量13000)の実質的に同じ体積の溶液を添加すると、改良された乾燥時摩擦抵抗を有する印刷を形成するインクが得られる。この印刷は水の中に1分間にわたって浸漬しても染み出さなかったが、湿った状態でこすると強固ではなかった。

#### 例10～26—インク噴射用インクの調製

これらの例は、本発明のインク噴射用インクの調製を例証する。カーボンブラック生產品を、表示の濃度で水の中に分散させた。N, N-ジメチルエタノールアミンを添加してpHを約9に調節し、但し、例25は、NaOHを用いてpHを12に調節した。また、表示したように、保湿剤、ポリマー、染料のような添加剤を加えた。このインクを、フィッシャーQ8濾紙、ワットマンGMFの2 $\mu$ mフィルター、次いでワットマンGMFの1 $\mu$ mフィルターを通して濾過し、粗いコンタミを除去した。これらのインクより、商用のインク噴射プリンターを用い、ゼログラフィ—未コーティング白色原紙の上に印刷をした。これらの結果は、種々の保湿剤、ポリマー、染料を添加して、いろいろな特性を有する有用なインク噴射インクが得られることを示している。例23と24のインクから得られた印刷は、優良な湿り摩擦抵抗性を有した。例25のインクから得られた印刷は、良好な湿り摩擦抵抗を有した。例26のインクから得られた印刷は、印刷を室温で乾燥した場合に良好な湿り摩擦抵抗を有し、印刷を200℃で1分間乾燥させた場合に優良な湿り摩擦抵抗を有した。

例	カーボンブラック 生産品の例	カーボンブラック 生産品の濃度 %	添加剤	添加剤 濃度	ST	粘度 (cp)	MD ( $\mu\text{m}$ )	LD ( $\mu\text{m}$ )	PQ	OD
10	1	10	-	-	68.5	1.28	0.09	0.41	5	1.17
11	2	5	-	-	74.7	なし	0.19	0.69	5	1.00
12	1	10	EG	10	71.4	2.11	0.12	0.49	1	1.27
13	3	10	PEG, 分子量 200	10	67.8	なし	0.06	0.24	5	1.23
14	3	10	PEG, 分子量 300	10	66.9	なし	0.07	0.29	5	1.21
15	1	10	PEG, 分子量 350	10	71.4	なし	0.12	0.58	3	1.17
16	3	10	PEG, 分子量 1000	10	66.9	なし	0.07	0.24	2	1.23
17	3	10	DEG	10	68.8	なし	0.06	0.20	2	1.24
18	1	15	2-アミノ- 1-ナフチル	10	42.6	なし	0.11	0.41	5	1.10
19	4	4	-	-	74.5	1.04	0.27	1.16	6	0.18
20	1	10	DB19	0.7	72.9	1.38	0.11	0.49	3	1.18
21	2	5	DB19	1.0	73.4	1.14	なし	なし	4	1.06
22	1	10	ACR	10	48.1	2.29	0.13	0.52	2	0.99
23	5	10	-	-	なし	なし	0.10	0.29	4	なし
24	5	10	EG	10	なし	なし	なし	なし	5	なし
25	7	5	-	-	74.4	1.3	0.08	0.41	4	1.21
26	6	10	PE/M/EG/PJB	15/6/5/1	45.8	2.0	0.07	0.41	6	1.27



EG = エチレングリコール

PEG = ポリエチレングリコール

DEG = ジエチレングリコール

DB19 = ダイレクトブラック19

ACR = ジョンクリル62アクリル樹脂溶液

(ジョンクリルはジョンソンポリマー社(ラシネ、ウィスコンシン州)の登録商標)

PE = 072-7232 ポリエステル溶液、McWhorter Technologies社

(シカゴハイツ、イリノイ州)

M = 023-2347 メラミン、カーギル社(フォレストパーク、ジョージア州)

PJB = プロジェットブラック1染料溶液、ゼネカ社(ウィルミントン、デラウェア州)

ST = 表面張力 (ダイン/cm)

MD = 平均直径 ( $\mu\text{m}$ )

LD = 最大の検出された直径 ( $\mu\text{m}$ )

PQ = 印刷品質、目視による等級

OD = 光学濃度 (マクベス反射濃度計)

#### 例27-処理したカーボンブラック生産品とインク噴射用インクの調製

この例は、いくつかのカーボンブラック生産品の調製とそれから得られるインク噴射用インクの調製を例証する。下記に示すような15通りのカーボンブラックを使用した。各々の場合において、約90 gの水の中にスルファニル酸を溶かした。ある場合には、完全に溶かすために加熱を必要とした。10 gのカーボンブラックを添加し、その混合物を十分に攪拌した。水の中の10%の硝酸ナトリウム溶液

を数分間にわたって添加した。全ての場合において、スルファニル酸の添加レベルは $0.91\text{mg}/\text{m}^2$ とし、硝酸ナトリウムの添加レベルは $0.40\text{mg}/\text{m}^2$ とした。ガスの発生が観察され、その分散系を約20分間攪拌した。70℃のオープン中でその分散系を乾燥させることによってカーボンブラック生産品を回収した。このカーボンブラック生産品は結合した  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  基を有していた。

カーボンブラック生産品と水を攪拌し、5%の固形分を有する分散系を作成することによってインク噴射用インクを調製した。インクの引落は、Nashua 20 ポンドの二目的未コート紙上に3ミルのバーアプリーケーターを用い、BYKガードナー自動引落装置によって行なった。光学濃度を測定し、下記に示した。これらの結果は、インクから作成した印刷の光学濃度が、インクのカーボンブラック生産品の調製に使用されたカーボンブラックに関係することを示している。

カーボンブラック表面積 m <sup>2</sup> /g	カーボンブラックDBPA mL/100 g	印刷の光学濃度
560*	90	1.24
560*	100	1.24
240	65	1.21
343*	110	1.42
230	70	1.3
220	112	1.42
210	74	1.33
200	122	1.55
140	116	1.57
140	114	1.45
112	65	1.27
110	114	1.49
96*	71	1.26
94	65	1.28

\* 酸化されたサンプル

#### 例28—処理したカーボンブラック生産品とインク噴射用インクの調製

この例は、カーボンブラック生産品の調製とそれから得られるインク噴射用インクの調製を例証する。140m<sup>2</sup>/gの表面積と114mL/100gのDBPAを有するカーボンブラックを使用した。約90gの水の中の1.3gのスルファニル酸の溶液を作成した。10gのカーボンブラックを添加し、その混合物を十分に混合した。約5gの水の中の0.56gの硝酸ナトリウムの溶液を数分間にわたって添加した。ガ

スの発生が観察され、その分散系を約20分間にわたって搅拌した

。その分散系を70℃のオープンの中で乾燥させることによってカーボンブラック生産品を回収した。このカーボンブラック生産品は結合した  $\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$  基を有していた。

カーボンブラック生産品と水を搅拌し、固形分が 0.5～15%の分散系を作成することによってインク噴射用インクを調製した。インクの引落は、Nashua 20ポンドの二目的未コート紙上に、3ミルのバーアプリケーターを用い、BYKガードナー自動引落装置によって行なった。光学濃度を測定し、下記に示した。この結果は、インクから得られる印刷の光学濃度がインク中のカーボンブラック生産品の濃度に関係することを示している。

固 形 分	光 学 濃 度
0.5	0.56
1	0.74
2	1.16
3	1.28
4	1.44
5	1.50
6	1.56
8	1.61
10	1.65
12	1.68
15	1.73

#### 例29—カーボンブラック生産品の調製

230m<sup>2</sup>/gの表面積と70m<sup>2</sup>/gのDBPAを有するカーボンブラックの10gを、72gの水の中の3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロミドの3.06gの搅拌中の溶液に添加した。濃硝酸 (1.62 g)

を添加し、その混合物を搅拌し、約70℃に加熱した。約5gの水の中の1.07gの

$\text{NaN}_3$  の溶液を数分間にわたって添加した。カーボンブラックと反応するジアゾニウム塩  $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$  がその場で生成した。反応混合物を1時間攪拌した後、サンプルを  $125^\circ\text{C}$  のオープン中で乾燥させた。この生産品は  $0.18\mu\text{m}$  の平均体積粒子サイズを有した。この生産品は結合した  $3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$  基を有していた。

#### 例30—カーボンブラック生産品の調製

3-アミノ-N-メチルピリジニウムヨウ素 ( $3.92\text{g}$ ) を  $70\text{g}$  の水に溶かした。  $6\text{g}$  の水と  $2.58\text{g}$  の  $\text{AgNO}_3$  の溶液を添加した。15分間にわたって攪拌した後、沈殿を濾過によって除去し、  $230\text{m}^2/\text{g}$  の表面積と  $70\text{m}^2/\text{g}$  の DBPA を有するカーボンブラックの  $10\text{g}$  を添加した。濃硝酸 ( $1.62\text{g}$ ) を添加し、混合物を攪拌し、約  $70^\circ\text{C}$  まで加熱した。約  $5\text{g}$  の水と  $1.07\text{g}$  の  $\text{NaN}_3$  の溶液を数分間にわたって添加した。ジアゾニウム塩  $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$  がその場で生成し、これがカーボンブラックと反応した。泡が発生した。反応混合物を  $70^\circ\text{C}$  で約40分間攪拌した後、約15分間沸騰させた。サンプルを  $125^\circ\text{C}$  のオープンで乾燥させた。生産品は、  $0.23\mu\text{m}$  の平均体積粒子サイズを有した。この生産品は、未処理カーボンブラックの94%に対し、0.0%の325メッシュオンを有した。この生産品は、結合した  $3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+$  基を有していた。

#### 例31—カーボンブラック生産品の調製

$50\text{g}$  のベンジルトリメチル塩化アンモニウムを冷たい90%硝酸に25分間にわたって添加した。この混合物を  $10^\circ\text{C}$  未満に5時間保持した。氷 ( $500\text{g}$ ) を添加し、その混合物を  $\text{KOH}$  で中和した。沈殿を濾

過によって除去した。エタノール ( $1\text{リットル}$ ) を添加し、その混合物を再度濾過した。3-ニトロベンジルトリメチル硝酸アンモニウムを濾液から回収した。この物質は  $\text{NMR}$  によると純度75%であった。  $10\text{g}$  の3-ニトロベンジルトリメチル硝酸アンモニウム、  $14\text{g}$  の  $\text{Fe}$  粉末、  $2\text{g}$  の濃  $\text{HCl}$ 、  $400\text{g}$  の水を2.5時間にわたって煮沸した。この混合物を  $\text{KOH}$  で中和し、濾過し、3-アミノベンジルトリメチルアンモニウムニトレート/クロリドの水溶液を得た。

$230\text{m}^2/\text{g}$  の表面積と  $70\text{m}^2/\text{g}$  の DBPA を有するカーボンブラックの  $14\text{g}$  を、7

2 g の水と3.06 g の3-アミノベンジルトリメチルアンモニウムニトレート／クロリドの攪拌中の溶液に添加した。濃硝酸（1.62 g）を添加し、混合物を攪拌し、約70℃に加熱した。約5 g の水と1.07 g の $\text{NaNO}_2$ の溶液を数分間にわたって添加した。ジアゾニウム塩 $3\text{-N}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NCH}_3^{++}$ がその場で生成し、これがカーボンブラックと反応した。反応混合物を1時間攪拌した後、サンプルを125℃のオーブンで乾燥させた。この生産品は $0.18\text{ }\mu\text{m}$ の平均体積粒子サイズを有していた。この生産品は結合した $3\text{-N}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NCH}_3^{++}$ 基を有していた。

#### 例32-カーボンブラック生産品の調製

硝酸銀（30.9 g）を41.4 g のN-（4-アミノフェニル）ピリジニウムクロリドと700 g の水の溶液に添加し、その混合物を70℃で1.5時間攪拌した。この混合物を濾過し、 $200\text{m}^2/\text{g}$ の表面積と $122\text{ml}/100\text{g}$ のDBPAを有するカーボンブラックの200 g を添加した。追加の1リットルの水と20 g の濃 $\text{HCl}$ を添加した。ジアゾニウム塩 $\text{N}_6\text{H}_5\text{NCH}_3^{++}$ がその場で生成し、これがカーボンブラックと反応した。泡が発生した。この分散系を70～80℃で2.5時間攪拌し、次いで125℃のオーブン中で乾燥させた。生産品は結合した $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3^{++}$ 基を有していた。

#### 例33-カーボンブラック生産品の調製

ピン式造粒機に、41.2 g の4-アミノ安息香酸と、 $200\text{m}^2/\text{g}$ の表面積と $122\text{ml}/100\text{g}$ のDBPAを有するカーボンブラックの300 g を装填した。十分に混合した後、100 g の水、20.7 g の $\text{NaNO}_2$ と50 g の水の溶液、及び100 g の水を、造粒機を運転しながら添加した。ジアゾニウム塩がその場で生成し、これがカーボンブラックと反応した。さらに4分間混合した後、サンプルを取り出した。この生産品は結合した $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ 基を有していた。

#### 例34-カーボンブラック生産品の調製

米国特許第2821526号の方法の変更として、250 g のp-アセトアミノフェニルクロリド、65 g のトリメチルアミン、及び約50 g の水の混合物を室温で3日にわたって攪拌した。追加の5 g のトリメチルアミンと15 g の水を添加し、その混合物を60℃で2時間加熱した。冷却と濾過の後、201 g の濃 $\text{HCl}$ を添加し、

その溶液を1時間煮沸した。冷却の後、4リットルのアセトンを追加し、4-アミノフェナシルトリメチルアンモニウムクロリド塩酸塩を固体として回収した。

4-アミノフェナシルトリメチルアンモニウムクロリド塩酸塩(10.1 g)を50mlのエタノールの中に懸濁させた。4.1 gのトリエチルアミンを追加した後、その混合物を40分間攪拌し、1時間にわたって加熱・環流した。4-アミノフェナシルトリメチルアンモニウムクロリドを濾過によって回収し、エタノールで洗浄した。

4-アミノフェナシルトリメチルアンモニウムクロリド(2.51 g)を水に溶かした。硝酸銀(1.69 g)を追加し、その混合物を70℃

で1時間加熱した。沈殿を濾過によって分離した後、230m<sup>2</sup>/gの表面積と70ml/100 gのDBPAを有するカーボンブラックの10 gを追加した。水を添加し、体積を約100mlまで増やした。濃HCl(1.1 g)を追加し、その分散系を攪拌しながら70℃で1時間加熱した。ジアゾニウム塩 $\text{N}_6\text{H}_5\text{COOHN}(\text{CH}_3)_3^{++}$ がその場で生成し、これがカーボンブラックと反応した。泡が発生した。この生産品は結合した $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOHN}(\text{CH}_3)_3^{+}$ 基を有していた。

#### 例35-カーボンブラック生産品の調製

2.12 gの4-アセトアミノフェナシルクロリド、0.83 gのピリジン、及び6.4 gのジメチルスルホキシドの溶液を終夜にわたって攪拌した。付加の0.8 gのピリジンと1 gのジメチルスルホキシドを追加した後、その溶液をさらに5時間攪拌した。エーテル(50ml)を追加し、アセトアミドフェナシルピリジニウムクロリドを濾過によって回収した。このアセトアミドフェナシルピリジニウムクロリドを水に溶かし、その溶液を濾過し、1.7 gの濃HClを追加した。1時間煮沸した後、その溶液を冷却し、アセトンを追加し、4-アミノフェナシルピリジニウムクロリド塩酸塩を濾過によって回収した。2 gの4-アミノフェナシルピリジニウムクロリド塩酸塩を15 gの水に溶かし、4.5 gの塩基性イオン交換樹脂(アンバーライトIRA400-Cl)を追加した。攪拌の後、その樹脂を濾過によって除去し、4-アミノフェナシルピリジニウムクロリドを水溶液として回収した。

1.3 gの4-アミノフェナシルピリジニウムクロリドと25 gの水の溶液に1 g

の硝酸銀を加え、約90分間にわたって加熱・環流した。沈殿を濾過によって除去した。200m<sup>2</sup>/gの表面積と122ml/100gのDEPAを有するカーボンブラックの5gを添加し、その混合

物を約80℃に加熱した。濃HCl(0.52g)を添加し、その分散系をさらに1.5時間攪拌した。ジアゾニウム塩 $\text{N}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{N}_3\text{H})^{++}$ がその場で生成し、これがカーボンブラックと反応した。この生産品は結合した $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{N}_3\text{H})^+$ 基を有していた。

#### 例36—インク噴射用インクの調製

下記に示すカーボンブラック生産品を10%の固形分として水の中で攪拌した。このサンプルを遠心分離し、上澄みを除去して蒸留水に置き換え、インク噴射用インクを得た。インクの引落を、Nashua 20 ポンドの二目的未コート紙の上に、3ミルのバーアブリケーターを用いてBYKガードナー自動引落装置によって行なった。この引落を約30分間乾燥させた後、印刷の光学濃度を測定した。この引落を、20mlの水を軽く流して洗浄した。乾燥の後、光学濃度を再度測定した。これらの結果は、本発明のインク噴射用インクが優れた耐水性を有する光学濃度の高い印刷を提供し得ることを実証した。

カーボンブラック 生産品	ジアゾ粒子サイズ μm	初期の 光学濃度	洗浄後の 光学濃度
例 29	0.26	1.27	1.31
例 30	0.17	1.19	1.19
例 31	0.24	1.25	1.29

#### 例37—インク噴射用インクの調製

カーボンブラック生産品を下記の濃度で水の中で攪拌することによってインク噴射用インクを調製した。インクの引落を、Nashua 20 ポンドの二目的未コート紙の上に、3ミルのバーアブリケーターを用いてBYKガードナー自動引落装置によって行なった。引落を下記の時間で乾燥させた後、印刷の光学濃度を測定した。この引落を

、インクの流れ出しが止むまで水の流れて洗浄した。乾燥の後、光学濃度を再度測定した。これらの結果は、本発明のインク噴射用インクが優れた耐水性を有する高い光学濃度を提供し得ることを実証した。

カーボンブラック 生 産 品	濃 度	メジアン粒子サイズ $\mu\text{m}$	乾 燥 時 間	初 期 光 学 濃 度	洗 浄 後 の 光 学 濃 度
例 32	10%	0.34	0.5 時間	1.55	1.40
例 32	5%	0.34	0.5 時間	1.32	1.25
例 32	5%	0.34	4 日	1.32	1.30
例 33	5%	0.22	0.5 時間	1.53	1.49
例 34	5%	0.07	0.5 時間	1.01	0.70
例 35	6%	0.94	0.5 時間	1.23	1.23

#### 例38ーカーボンブラック生産品とインク噴射用インクの調製

4.8 g のスルファニル酸、 $200\text{m}^2/\text{g}$  の表面積と  $122\text{ml}/100\text{g}$  のDBPAを有するカーボンブラックの40 g、及び 400 g の水の混合物を攪拌した。1.91 g  $\text{NaN}_3$  と 20 g の水の溶液を添加し、その混合物を 1 時間攪拌した。

カーボンブラック生産品の分散系、水、及び下記の他の成分を混合し、カーボンブラック生産品の濃度を 7% にしてインク噴射用インクを調製した。N, N-ジメチルエタノールアミンを添加して全てのサンプルを 8.5 の pH に調節した。インクの引落を、Nashua 20 ポンドの二目的未コート紙の上に、3 ミルのバーアブリケーターを用いて BYK ガードナー自動引落装置によって行なった。引落を下記の時間で乾燥させた後、印刷の光学濃度を測定した。この引落を、インクの流出が停止するまで水の流れて洗浄した。乾燥の後、光学濃度を再度測定した。



添加物質	初期の光学濃度	洗浄後の光学濃度
なし	1.21	1.00
10% エチレングリコール	1.26	0.96
10% ジエチレングリコール	1.31	0.94
6% ジョンクリル 58	1.41	1.43
10% エチレングリコール 6% ジョンクリル 58	1.38	1.45
10% ジエチレングリコール 6% ジョンクリル 58	1.45	1.38

ジョンクリル58は、ジョンソンポリマー社（ラシネ、ウィスコンシン州）の登録商標に係るスチレン化アクリル樹脂溶液

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 95/16195
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D11/00 C09C1/56		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,92 13983 (CNRS) 20 August 1992 see claim 20 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8002 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-03330C & SU,A,659 523 (POLYGRAPHY PROBLEMS) , 30 April 1979 see abstract ---	1
A	DATABASE WPI Week 9423 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-189154 & JP,A,06 128 517 (NIPPON SHOKUBAI) , 10 May 1994 see abstract ---	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>* "E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* "&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search  9 April 1996		Date of mailing of the international search report  19.04.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Van Bellingen, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 95/16195

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	<p>DATABASE WPI Week 9524 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-183086 &amp; JP, A, 07 102 116 (YOKOHAMA RUBBER CO.) , 18 April 1995 see abstract</p>	1
A	<p>--- EP, A, 0 475 075 (XEROX) 18 March 1992 see claim 1 -----</p>	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/US 95/16195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0-A-9213983	20-08-92	FR-A- 2672307	07-08-92
		DE-D- 69200446	27-10-94
		DE-T- 69200446	04-05-95
		EP-A- 0569503	18-11-93
		JP-T- 6505532	23-06-94
-----			
EP-A-475075	18-03-92	US-A- 5281261	25-01-94
		CA-A- 2046571	01-03-92
		DE-D- 69114962	11-01-96
		JP-A- 4234467	24-08-92
-----			

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), AL, AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, UZ, VN

(72) 発明者 アダムス, カーティス イー.  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
01810, アンドバー, ラベル ロード 11